

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-126818

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月30日

A 61 K 7/42

6971-4C

7/00

7306-4C

C 01 B 25/36

7508-4G

C 01 G 23/00

Z-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 薄片状物質及びこれを配合してなる化粧料

⑮ 特 願 昭61-273396

⑯ 出 願 昭61(1986)11月17日

⑰ 発 明 者 門 倉 秀 公 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 三 枝 邦 夫 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄片状物質及びこれを配合してなる化粧料

2. 特許請求の範囲

- (1) 微粒金属化合物を分散含有してなる薄片状物質。
- (2) 微粒金属化合物とマトリクスを構成する薄片状物質の屈折率の差が0.1以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄片状物質。
- (3) 薄片状物質に分散含有せしめる微粒金属化合物が体積分率で0.1～50重量%である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄片状物質。
- (4) 微粒金属化合物の平均粒子径が0.005 μ m～0.5 μ mであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄片状物質。
- (5) マトリクスを構成する薄片状物質の平均の厚みが0.1 μ m～5 μ m、平均の大きさが1 μ m～500 μ mであることを特徴とする特許請求

の範囲第1項記載の薄片状物質。

- (6) 微粒金属化合物が微粒金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄片状物質。
 - (7) 微粒金属酸化物の粒径が0.005 μ m～0.5 μ mであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄片状物質。
 - (8) マトリクスを構成する薄片状物質が薄片状金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄片状物質。
 - (9) マトリクスを構成する薄片状金属酸化物の平均の厚みが0.1 μ m～5 μ m、平均の大きさが1 μ m～500 μ mであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の薄片状物質。
 - (10) 微粒金属化合物を分散含有した薄片状物質を配合してなる化粧料。
3. 発明の詳細な説明
 (産業上の利用分野)
 本発明は、微粒金属化合物を分散含有してなる薄片状物質に関する。

更に詳細にはマトリクス内部に分散含有した微粒金属化合物とマトリクスである薄片状物質との屈折率差が0.1以上で、その屈折率の違いによる紫外線の散乱性能に優れた紫外線遮蔽剤として有用な薄片状物質及びそれを配合してなる化粧料に関するものである。

(従来の技術)

紫外線遮蔽剤は、紫外線を散乱或いは吸収して紫外線を遮蔽するもので、サリチル酸、パラアミノ安息香酸、けい皮酸及びこれらのエステル類、或いはベンゾフェノン類などの有機物、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物粉末などが用いられており、金属酸化物粉末による光線の遮蔽能は、粉末の粒径/光線波長の比が1/2の所が最大であることが知られている。

金属酸化物粉末は、酸化反応用触媒としても用いられ、その製造方法として、金属の塩化物や硫酸塩にアンモニア水或いは尿素を加えて加水分解し、得られる水酸化物を焼成する方法、

このような方法で得られた酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタンの粉末は、微粒子を用いれば良好な紫外線遮蔽能を発揮するが、微粒子の為に凝集しやすく、化粧料に配合すると、展延性がなく、使用感が悪いとか、ペイント配合時に伸びがないう等の問題点を有する。

また、これら微粒金属酸化物は、表面積が大きく、表面活性が高いので、酸化反応の触媒能を有し、用途によっては、共存する有機物を変質させる問題点を有する。

かかる事情下に鑑み、本発明者らは紫外線遮蔽能に優れる事は勿論マトリクス等に対する分散能に優れ、化粧料等への配合使用に於いて使用感がよくまた共存する有機物変質等の問題のない紫外線遮蔽剤を見出すべく鋭意検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、微粒金属化合物を分散含有してなる薄片状物質及びそれを配合してなる化粧料を提供するにある。

チタンの1-プロポキシド、硝酸亜鉛をそれぞれ加水分解して得られた $TiO_2 \cdot nH_2O$ と $Zn(OH)_2$ を混練し焼成する方法等(以上「触媒」Vol. 19, No. 5, 1977, 350~352頁、触媒学会誌)が知られている。

またケイ素とチタンのアルコキシドの混合物を加水分解し、その加水分解生成物を焼成する方法及びその生成物を紫外線遮蔽能を有する化粧品用添加剤とすること(特開昭59-227813号)も知られている。

この他、微細な粒子のものを得る方法として、チタンの塩化物を昇華させ、酸素または水蒸気で酸化分解、加水分解を行なわす方法があり、これによると粒径約 $0.002\mu m \sim 0.05\mu m$ のものが得られる。

酸化亜鉛では、金属亜鉛の蒸気を気相酸化させる方法があり、これによると粒径約 $0.5\mu m \sim 1\mu m$ のものが得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の実施に当り、微粒金属化合物を分散含有するマトリクスとしての薄片状物質の構成材料としては、2価以上の金属、該金属の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属塩化物または金属アルコキシドや金属キレート化物や金属有機酸塩のような有機金属化合物の部分加水分解物、または無機及び有機高分子化合物等が用いられる。

具体的には、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の酸化物、窒化物、炭化物、水酸化物、四塩化ケイ素、四塩化チタニウム、四塩化ジルコニウム等の金属塩化物の加水分解物、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジエトキシ亜鉛、ジイソプロポキシ亜鉛、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリエトキシインジウム、トリオクトキシイン

ジウム、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシスズ、テトラオクトキシスズ、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラベントキシジルコニウム、トリエトキシクロム、トリブトキシクロム、ヘキサエトキシモリブデン、ヘキサブトキシモリブデン、ヘキサイソプロポキシタングステン、ジイソプロポキシ鉄、トリブトキシ鉄、ジブトキシコバルト、ジイソプロポキシコバルト、ジイソプロポキシニッケル、ジブトキシニッケル等の金属アルコキシドの部分加水分解物、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等のアセチルアセトナートのような金属キレート化物の部分加水分解物、酢酸アルミニウム、ギ酸インジウム、酢酸ケイ素、酢酸スズ、ギ酸チタニウム、酢酸チタニウム、プロピオン酸ジルコニウム等の金属有機酸塩の

ウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、四塩化ケイ素、四塩化チタニウム、四塩化ジルコニウム等の金属塩化物の加水分解物、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジエトキシ亜鉛、ジイソプロポキシ亜鉛、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリエトキシインジウム、トリオクトキシインジウム、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシスズ、テトラオクトキシスズ、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラベントキシジルコニウム、トリエトキシクロム、トリブトキシクロム、ヘキサエトキシモリブデン、ヘキサブトキシモリブデン、ヘキサイソプロポキシタングステン、ジイソプロポキシ鉄、トリブトキシ鉄、ジブトキシコバルト、ジイソ

部分加水分解物等の有機金属化合物の部分加水分解物、水ガラス、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、フォスファゼン等の無機高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の有機高分子が用いられる。

他方、該薄片状物質に分散せしめる微粒金属化合物としては、2価以上の金属、該金属の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属塩化物または金属アルコキシドや金属キレート化物や金属有機酸塩のような有機金属化合物の部分加水分解物、金属硫酸塩等が挙げられ、好ましくは2価以上の金属、該金属の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物が、更に好ましくは金属酸化物が適している。

具体的には、マグネシウム、亜鉛、アルミニ

ウム、コバルト、ジイソプロポキシニッケル、ジブトキシニッケル等の金属アルコキシドの部分加水分解物、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、スズ、チタニウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等のアセチルアセトナートのような金属キレート化物の部分加水分解物、酢酸アルミニウム、ギ酸インジウム、酢酸ケイ素、酢酸スズ、ギ酸チタニウム、酢酸チタニウム、プロピオン酸ジルコニウム等の金属有機酸塩の部分加水分解物等の有機金属化合物の部分加水分解物、等が用いられる。

これら微粒金属化合物として、更に具体的には市販のNi, Ag, Cu, Al, Au, Fe等の金属微粉末(例えば真空冶金㈱、三井金属鉱業㈱製)、酸化鉄、シリカ、アルミナ、チタニア微粒子(例えば岡村製油㈱、日本アエロジル㈱、住友化学㈱製)等の金属酸化物、炭化ケイ素(例えば昭和電工㈱製)等の金属炭化物、窒化ケイ素(例えば宇部興産㈱製)等の金属窒

化物等が挙げられる。

金属水酸化物としては、金属塩の水溶液にアルカリを加える等の公知の操作により容易に得られる水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化鉄、水酸化アルミニウム等の微粒子が挙げられる。

金属硫酸塩は、金属水酸化物または金属塩の水溶液と硫酸の中和反応によって得られる。

例えば水酸化バリウムの水溶液と硫酸の反応によって得られる硫酸バリウムは極めて微細な粒子である。

また前述の金属アルコキシドまたは該金属アルコキシドを有機酸で変性したものの部分加水分解物も本発明の微粒子として用い得る。

例えばテトラエトキシシランのエタノール溶液に水とアンモニアを過量加える事によって単分散の微粒子が得られるし、アルミニウムイソプロポキシドに過量のステアリン酸を加えたもののアルコール溶液をノズル等から空气中に吹き出す事によっても微粒子が得られる。

更に焼成を炭素の存在下窒素雰囲気で行えば主として金属窒化物をマトリクスとした微粒金属化合物を分散含有する薄片状物質が得られる。

また、硫酸チタン水溶液に微粒金属化合物を分散して、米国特許第3,018,186号明細書等に示されているような薄片状物質の製造方法によって微粒金属化合物を分散含有する薄片状酸化チタンを得ることもできる。

さらに、これを前述と同様に焼成時の雰囲気を変える事によって微粒金属化合物を分散含有する薄片状炭化チタンや窒化チタンを得ることもできる。

同様に、微粒金属化合物をポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド等の有機高分子に、ロール等で練り込んだり、あるいはこれら有機高分子を溶媒に溶解したも

本発明の実施に際し、マトリクスとしての薄片状物質への微粒金属化合物の添加混合、分散方法としては、微粒金属化合物がマトリクスである薄片状物質に均一に分散する方法であれば特にその製造方法を制限されるものではないが、例えば微粒金属化合物を金属アルコキシド溶液に分散後、米国特許第2,941,895号明細書、特開昭60-176906号公報等に記載されている如く平滑面上に塗布し、該塗膜を水または水蒸気によって加水分解を行ない、金属アルコキシド部分加水分解物をマトリクスとした微粒金属化合物を分散含有する薄膜状物質を得た後、これをスクレーパー等で剥離し空气中で焼成する事によって、金属酸化物をマトリクスとした微粒金属化合物を分散含有する薄片状物質を得る事で出来る。

また焼成を炭素存在下等の還元性雰囲気で行えば、主として金属炭化物をマトリクスとした微粒金属化合物を分散含有する薄片状物質が得られる。

のに分散したものを、公知のドラムフレーカー或いは特願昭61-82486号公報に示されているような方法にならって薄片化することにより、微粒金属化合物を分散含有する薄片状ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド等を得ることができる。

また、微粒金属化合物を水ガラスや、リン酸アルミニウム溶液のような無機高分子に分散したのち、特願昭61-82486号に示すような方法で薄片化しても良い。

このとき空气中での安定化を図るために得られた薄片状物質を焼成しても良い。

このようにして、微粒金属化合物を分散含有する薄片状物質を得ることができるが就中、マトリクスを金属酸化物、窒化物、アルコキシド部分加水分解物、炭化物とする場合には、微粒金属化合物を金属アルコキシド溶液に分散後、

加水分解する上述の方法が最も品質の均一性、及び生産性の点より推奨される。

このようにして得られた薄片状物質は次いで特定の形状に調整される。

該形状は用途により一義的ではないが通常平均の厚み約 $0.1\mu\text{m}$ ~ 約 $5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 、平均の大きさ約 $1\mu\text{m}$ ~ 約 $500\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ である。

薄片の厚みが約 $0.1\mu\text{m}$ より薄いと、機械的強度が低く、実用に耐えない。厚みが約 $5\mu\text{m}$ より厚いと肌へのつきや、使用時の感触がわるくなる。

薄片の平均の大きさが約 $1\mu\text{m}$ より小さいと、薄片の形状を保ちににくく、約 $500\mu\text{m}$ を越えると、壊れやすくなる。

また、薄片状物質のアスペクト比

$$\left(\text{アスペクト比} = \frac{(\text{薄片の平均の大きさ})}{(\text{薄片の平均の厚み})} \right)$$

 は3以上100以下が好ましい。

集、朝倉書店発行)を採用すればよい。

本発明の薄片状物質の使用にあたって、マトリクスとこれに混合分散せしめる微粒金属化合物は、その用途によって選択される。

例えば、200℃以上の耐熱性の要求される用途であれば、マトリクスとしては金属酸化物、窒化物、炭化物、無機高分子等が適しており、100℃以下であれば、通常の有機高分子が安価である。

一般的には、光線の散乱による紫外線遮蔽はマトリクスと分散微粒子の屈折率の差が大きいほど効果がある。

この効果を発揮する最低限度としてマトリクスと該マトリクス中に分散せしめる微粒金属化合物の屈折率の差は少なくとも0.1以上、好ましくは0.3以上が必要である。

0.1以下の場合には光線は充分に散乱せず、紫外線の遮蔽効果もあまりない。

例えば、マトリクスとして、屈折率1.4~1.5の有機高分子やシリカを用いる場合には分散

アスペクト比が3以下の場合には展延性等の改良効果がありえず、100以上のときには、機械的に壊れやすくなるので好ましくない。

薄片は一般に分布を持つため、本発明において大きさは平均の大きさ、即ち100個の薄片についての(薄片の最長さしわたし径+最短さしわたし径)/2の値の平均値で規定し、厚みも平均の厚み、即ち100個の薄片についての平均値で規定した。

そして、特定の大きさに薄片状物質を調整する方法としては、前記の方法によって得られた薄片状物質を乾式ボールミル、湿式ボールミル、振動ミル、ロールミル、ゼットミル等による粉碎及び/またはジャイロシフターやハンマースクリーンのような振動ふるい、スパイラル分級器や水力分級器のような湿式分級法、動式または遠心式の風力分級器のような乾式分級法、あるいは浮遊選鉱法等のような分級工程の1つまたは2つ以上を組み合わせる方法等の周知の方法(例えば粉体工学ハンドブック、井伊谷鋼一編

せしめる微粒金属化合物としては屈折率1.76のアルミナや、更に好ましくは2.0の酸化亜鉛や、2.5の酸化チタンを選択すると効果が大きい。

逆にマトリクスとして酸化亜鉛や、酸化チタン等の屈折率の高い物質を用いる場合には、分散せしめる微粒金属化合物は屈折率の低いシリカ、アルミナ等を選択すればよい。

また、微粒金属化合物または薄片状物質として、前述の酸化物、炭化物、窒化物等を含む混合化合物も、その構成比によって任意に屈折率を変化させることができるために有用である。

例えば、重量比でアルミナ/シリカ=90/10の混合酸化物の屈折率は約1.7であり、80/20であれば約1.65である。

またチタニア/シリカの混合酸化物の屈折率は重量比50/50のとき約1.8であり、25/75のとき約1.6である。

本発明に於いて用いる微粒金属化合物の平均粒径は、約 $0.005\mu\text{m}$ ~約 $0.5\mu\text{m}$ より好ま

しくは約 $0.008\mu\text{m}$ ～約 $0.1\mu\text{m}$ である。

大きさの上限は、これを分散する薄片状物質の厚みによるが、約 $0.5\mu\text{m}$ より大きいと、これを薄片状物質中に均一に分散することが難しく、また紫外線の波長より大きくなるために、紫外線散乱能が低下する。

他方、約 $0.005\mu\text{m}$ より小さいと、マトリクスと粒子の差が顕著でなくなる。

薄片状物質と微粒金属化合物の組み合わせ方や、その割合はそれぞれの大きさや使用目的によって異なる。

例えば透明性を重視する紫外線遮蔽の用途には、低屈折率の薄片中に、高屈折率で且つ約 $0.1\mu\text{m}$ 以下の極微粒の微粒金属化合物をできるだけ少量均一に分散する方が好ましいし、透明性を重視しないときは微粒金属化合物の粒径や配合量の制約はあまりない。

分散粒子の体積分率が50%を越えると、分散粒子を構成する物質がマトリクスとなった薄片の性質となる。

例えば酸化鉄等の赤色顔料を用いると赤色に、緑色2号、酸化クロム等では緑色に、酸化モリブデン等では青色に着色可能である。

こうして得られた薄片状物質は、有害紫外線から皮膚を保護する目的でデイクリームやファンデーション、白粉、リップスティック、アイシャドー等基礎化粧品からメークアップ化粧品に至る各種の紫外線遮蔽剤が配合されている化粧品に適用可能で、その配合割合は化粧料の種類によっても異なり、一義的ではないが、通常約0.5重量%～約70重量%好ましくは約2重量%～約40重量%の範囲で添加される。

化粧品中に占める薄片状物質が0.5重量%未満では紫外線遮蔽能が劣り、他方70重量%を越えるとしっとり感等の使用時の感触が低下する。

また、紫外線遮蔽効果を向上させる目的で、サルチル酸系誘導体、安息香酸系誘導体、ケイ皮酸系誘導体、ベンゾフェノン誘導体、酸化チタン、酸化亜鉛、カオリン、酸化アルミニウム、

従って、分散粒子構成物質でマトリクスを形成し、マトリクス構成物質で分散粒子を形成する事が可能であれば、その方が製造しやすい場合がある。

一般的には必ずしもこの逆転は可能ではなく、製造上の容易さ等を考慮すれば微粒金属化合物の体積分率は微粒金属化合物を分散せしめる薄片状物質の約0.1%～約50%、好ましくは約1%～約30%の範囲が実用的である。

薄片状物質に対する微粒金属化合物の添加量が多い場合には、微粒金属化合物を構成する金属化合物よりなる薄片の性質となり、複合効果が顕著でなく又製造が困難となり、他方少ない場合には、マトリクスの性質とあまりかわらず、例えば紫外線の散乱が不十分となり、好ましくない。

更に有色薄片状物質を目的とする場合には、微粒金属化合物及び/またはマトリクスの薄片状物質、就中、微粒金属化合物として有色微粒金属化合物を用いればよい。

炭酸カルシウム等の公知の紫外線遮蔽剤を添加し、薄片状物質と併用することもできる。

更に、本発明において薄片状物質よりなる紫外線遮蔽剤を配合する場合、分散性、使用性を向上させる目的で通常使用される油脂原料による表面被覆処理、界面活性剤処理或いはステアリン酸亜鉛などの金属石鹸処理等の表面処理を行ってから配合してもよい。

これらの薄片状物質を化粧料に配合する方法としては、公知の混合方法、即ちヘンシェルミキサー、リボンミキサー、V型ブレンダー等を用いることができる。

(発明の効果)

以上詳述した本発明の薄片状物質は波長400nm以下の紫外線遮蔽能に優れると伴に微粒金属化合物に比較し樹脂やビヒクル中への分散性に優れるため、適用において展延性、のび等の優れた使用感を与え、共存する有機物を変質せしめる事がない為、化粧料には勿論のこと塗料、農業用フィルム等への添加剤としても適用

可能でありその工業的価値は頗る大なるものである。

(実施例)

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例1～3、比較例1～2

TiCl₄ 1.9 g (0.1 モル) をメタノール 6.4 g (0.2 モル) と反応させた後に水 4.2 g と混合し、この液中に平均粒径 0.012 μm の超微粒子シリカ (日本アエロジル製) を第1表に示す割合になるように超音波混合した。

この液に洗浄したスライドガラスを浸漬して、75 cm/分の速度で引き上げた後、これをエアバス中で120℃、30分間乾燥し薄片を得た。

得られた薄片を300℃、5時間、次いで700℃、2時間焼成し平均の大きさ7 μm、平均の厚み0.8 μmの微粒シリカを分散含有する薄片状酸化チタンを得た。

石原産業社製)、平均粒径0.3 μmのアナタース形酸化チタン (堺化学社製) 及び平均粒径0.03 μmの微粒子酸化チタン (日本アエロジル) の分光透過率を測定した。

その結果を比較例3～5として第2図に示す。

実施例4、比較例6

テトラエチルオルトシリケートの40重量%エタノール溶液に、該溶液中のSiの2倍モルのギ酸を加えて、70℃で3時間攪拌混合した後に、この液中に平均粒径0.03 μmの超微粒子酸化チタン (日本アエロジル製) を液中のシリカに対して30重量%になるように超音波混合した。

次にこの液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを75 cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥して、平均の大きさ100 μm、平均の厚み1.7 μmの透明且つ表面の平滑な薄片を得た。

これを450℃で30分間焼成して、平均の

得られた薄片状酸化チタンの分光透過率の測定結果を第1図に示す。

また超微粒子シリカを加えないで作成した薄片状酸化チタンを比較例1として、更に超微粒子シリカ各単独を比較例2として分光透過率を測定した。

測定結果を第1図に示す。

尚、分光透過率は試料粉末0.03 gを低密度ポリエチレン粉末0.47 gと混合し、2本ロール (温度100～160℃) で混練溶融し厚み約50 μmのフィルムを製作し、対照フィルムとして試料粉末を含まない低密度ポリエチレンの厚み約50 μmのフィルムを製作した後両フィルムについてJISK0115に従い分光光度計にて測定した。

(ここで、微粒シリカと薄片状酸化チタンの屈折率は1.46と2.5であり、屈折率の差は1.04である。)

比較例3～5

平均粒径0.4 μmのルチル形酸化チタン (

大きさ60 μm、平均の厚み0.9 μmの、超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカを得た。

更に、これを超音波粉砕して平均の大きさ35 μm、平均の厚み0.9 μmの、超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカを得た。

得られた超微粒酸化チタンを分散含有する薄片状シリカの分光透過率の測定結果を第3図に示す。

また、超微粒酸化チタンを加えないで同様に作成した平均の大きさ35 μm、平均の厚み0.9 μmの薄片状シリカの分光透過率を比較例6として測定した。

その結果をも第3図に併せて示す。

(尚、超微粒酸化チタンと薄片状シリカの屈折率は2.5と1.46であり屈折率の差は1.04である。)

実施例5

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200 gに、27 gのプロピオン

酸と液中のチタン量(酸化チタン換算)に対し、5重量%のアルミナとなる如く平均粒径0.1 μm の微粒アルミナ(住友化学製)1.4gを加えて、70℃で3時間攪拌混合した後、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥後450℃で30分間焼成して、平均の大きさ20 μm 、平均の厚み0.8 μm の、微粒アルミナを分散含有する薄片状酸化チタンを得た。

これを更に超音波粉碎して水懸し、平均の大きさを10 μm とした。

得られた薄片状酸化チタンの分光透過率の測定結果を第3図に示す。

またアルミナを加えないで同様に作成した薄片状酸化チタンの分光透過率は比較例1と同じであった。

(尚、微粒アルミナと薄片状チタンの屈折率は1.76と2.5であり屈折率の差は0.74である。)

ヒドロフラン溶液に、ポリメチルメタクリレートに対して50重量%の硫化亜鉛となる如く粒径0.05 μm の微粒子硫化亜鉛を添加超音波混合し、この液を、60℃に加熱した3rpmで回転する直径10cmのステンレスロールに塗布し、スクレーパーで掻き取って薄片化した。

このようにして得られた薄片は大きさ20~200 μ 、厚さ2~5 μ であった。

更にこの薄片をジグザグ分級機で大きさ10~70 μ に入るものだけを選んだ。

このとき薄片の厚みは2~4 μ であった。

このようにして得た微粒硫化亜鉛を分散含有する薄片状ポリメチルメタクリレートの300nmと500nmの分光透過率の測定結果を第2表に示す。

また酸化亜鉛を加えないで同様に作成した薄片状ポリメチルメタクリレートの分光透過率を比較例8として第2表に併せて示す。

実施例8、比較例9

リンが7重量%、Al/Pのモル比が3の第

実施例6、比較例7

液状エポキシ樹脂の30重量%トルエン溶液に、エポキシ樹脂に対して40重量%の酸化亜鉛となる如く粒径0.05 μm の微粒子酸化亜鉛を添加、超音波混合し、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを50cm/分で引き上げた後に、100℃、1分間の乾燥後、スクレーパーで掻き取って薄片化し、更にエアバス中で100℃10分間熱硬化した。

こうして得られた微粒酸化亜鉛分散薄片状エポキシ樹脂は平均の大きさ80 μm 、平均の厚み4 μm であった。

得られた薄片状エポキシ樹脂の分光透過率の測定結果を第3図に示す。

また酸化亜鉛を加えないで同様に作成した薄片状エポキシ樹脂の300nmと500nmの分光透過率を比較例7として第2表に示した。

実施例7、比較例8

ポリメチルメタクリレートの1重量%テトラ

ーリン酸アルミニウム水溶液にリン酸アルミニウムに対し5重量%となる如く平均粒径0.03 μm の微粒子酸化チタンを超音波混合した。

次いで洗浄したスライドガラスを溶液中に浸漬した後このガラスを50cm/分で引き上げた後に、エアバス中で90℃、30分間乾燥し、スクレーパーで掻き取って薄片化した。

このようにして得られた微粒酸化チタン分散薄片状リン酸アルミニウムは平均の大きさ20 μ 、厚さ2 μ であった。

得られた薄片状リン酸アルミニウムの300nm及び500nmの分光透過率の測定結果を第2表に示す。

また、酸化チタンを加えないで同様に作成した薄片状リン酸アルミニウムの300nm及び500nmの分光透過率を比較例10として第2表に併せて示す。

実施例9

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液200gに、27gのプロピオン

酸と平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ の微粒酸化亜鉛 2.8g を加えて、 70°C で3時間攪拌混合した後に、この液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。

このガラスを $50\text{cm}/\text{分}$ で引き上げた後に、エアバス中で 90°C 、30分間乾燥後 450°C で30分間焼成して、平均の大きさ $1.5\mu\text{m}$ 、平均の厚み $0.8\mu\text{m}$ の微粒酸化亜鉛分散薄片状酸化チタンを得た。これを更に超音波粉碎して水洗し、平均の大きさを $10\mu\text{m}$ とした。

この 300nm 及び 500nm の分光透過率を第2表に示す。

実施例10、比較例10、11

チタニウムテトラエトキシドの40重量%エタノール溶液 200g に、 27g のプロピオン酸を加えたものと、テトラエチルオルトシリケートの40重量%エタノール溶液に該溶液中 Si の2倍モルのギ酸を加えたものを、容積比で $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 75/25$ (実施例10)、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 50/50$ (比較例10、11)となるように混合し、 70°C で三

デーションを調製した。

また比較のため比較例1の薄片状酸化チタン、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の市販ルチル形粉末状酸化チタン(石原産業社製)、平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ の市販微粒酸化チタン(日本アエロジル社製)を配合したパウダーファンデーションを調製した。

このようにして得られた実施例11及び比較例12~14の製品について安定性、紫外線遮蔽効果及び官能評価を実施した。

その結果を第3表に示す。

実施例12、比較例15

実施例2で作成した微粒シリカを含有する薄片状酸化チタンを用いて、プレスパウダーを調整した。

また、比較のため、タルクを主配合としたプレスパウダーを調整した。

このようにして得られた実施例12及び比較例15の製品について安定性、紫外線遮蔽効果及び官能評価を実施した。その結果を第4表に示す。

時間攪拌混合した後に、この液中に平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の微粒アルミナ(住友化学製) 1.4g を表2に示す割合になるように加えて超音波混合した。

次にこの液中に洗浄したスライドガラスを浸漬した。このガラスを $75\text{cm}/\text{分}$ で引き上げた後に、エアバス中で 90°C 、30分間乾燥して、平均の大きさ $100\mu\text{m}$ 、平均の厚み $1.7\mu\text{m}$ の透明且つ表面の平滑な薄片を得た。

これを 450°C で30分間焼成して、平均の大きさ $60\mu\text{m}$ 、平均の厚み $0.9\mu\text{m}$ の、酸化チタン分散薄片状チタニアシリカを得た。

更に、これを超音波粉碎して平均の大きさ $10\mu\text{m}$ 、平均の厚み $0.9\mu\text{m}$ の、酸化チタン分散薄片状チタニアシリカを得た。

これらの 300nm 及び 500nm の分光透過率を第2表に示す。

実施例11、比較例12~14

実施例2で作成した微粒シリカを分散含有する薄片状酸化チタンを用いて、パウダーファン

デーションを調製した。

安定性：化粧品を温度調節のない室内に1年間保存して変質を調べた。

紫外線遮蔽効果：(SPF値 日焼け止め指数

化粧品を皮膚へ均一に $2\text{mg}/\text{cm}^2$

または $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布した部分、

並びに未塗布部を東光電気株式会社製

紫外線照射装置(M-DMR-1型；

光源東芝蛍光灯FL20S-E-30

($\lambda_{\text{max}} 305\text{nm}$)、FL20S

・BLB($\lambda_{\text{max}} 352\text{nm}$)で

照射、及び東京光学機械株式会社製紫外線強

度計(UVR-305/365-D型

)で、夫々の最小紅斑生成エネルギー

を測定し、塗布部最小紅斑生成エネル

ギー/未塗布部最小紅斑生成エネル

ギー比で示した。

官能テスト：女性20名に2週間使用させ、最高点を5点とする段階法にて評価した結果の平均点で評価した。

第1表

	薄片状酸化チタン	微粒シリカ	300nm 透過率
実施例1	97重量部	3重量部	3%
実施例2	85	15	1%
実施例3	70	30	1.5%
比較例1	100	0	12%
比較例2	0	100	95%

第2表

	マトリクス	分散粒子	光透過率	
			紫外(300nm)	可視(500nm)
実施例6	1.5	2.0	3%	65%
比較例7	1.5	—	50%	70%
実施例7	1.5	2.36	1.5%	60%
比較例8	1.5	—	95%	95%
実施例8	1.56	2.5	15%	75%
比較例9	1.56	—	60%	90%
実施例9	2.5	2.0	7.5%	61%
比較例10	2.0	1.76	30%	87%
比較例11	1.8	1.76	40%	90%
比較例12	1.8	—	45%	90%

第3表 パウダーファンデーション

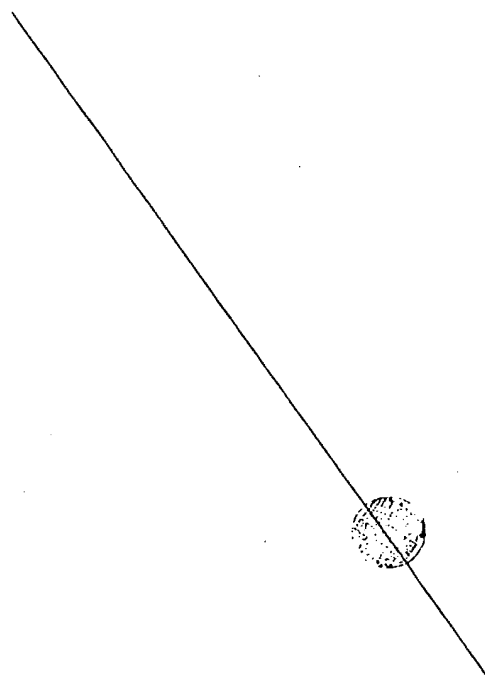
組成 (重量%)	実施例3	比較例10	比較例11	比較例12
微粒分散薄片状酸化チタン	55	0	0	0
薄片状酸化チタン	0	55	0	0
粉末状酸化チタン	0	0	30	0
微粒酸化チタン	0	0	0	20
タルク	0	0	25	30
セリサイト	25	25	25	30
黄酸化鉄	6	6	6	6
ベンガラ	2	2	2	2
流動パラフィン	2	2	2	2
ラノリン	4	4	4	4
スクワラン	2	2	2	2
その他	4	4	4	4
香料	0.2	0.2	0.2	0.2
パウダーファンデーションの製法 酸化チタン、タルク、セリサイト、黄酸化鉄、ベンガラ等の粉体を リボンブレンダーで30分間混合後、流動パラフィン、ラノリン、スク ワラン、他のものとヘンシエルミキサーにて6分間混合し、更に香料 を加えてから2分間混合し、粉分け後打型してパウダーファンデーシ ョンを得た。				
官能テスト	伸び 4.6 つき 4.5 光沢 4.7 色感 4.8	伸び 4.6 つき 4.5 光沢 4.7 色感 4.7	伸び 1.5 つき 4.0 光沢 2.7 色感 2.1	伸び 2.2 つき 3.8 光沢 3.6 色感 4.0
安定性	変質せず	変質せず	変質せず	変質した
S P F 値	10	5	8	10

第4表 プレスドパウダー

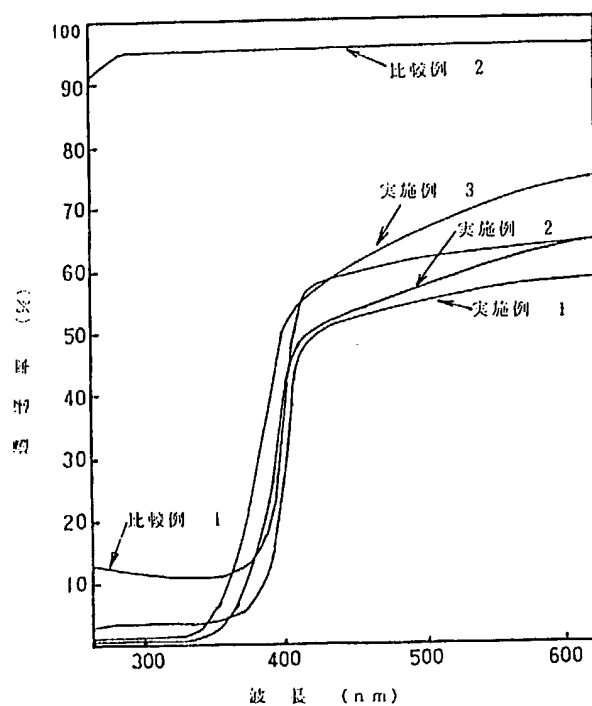
組成 (重量%)	実施例12	比較例15
ベンガラ	0.4	0.4
黄酸化鉄	0.2	0.2
黒酸化鉄	0.1	0.1
セリサイト	22.1	22.1
タルク	30.0	70.0
低光沢薄片状酸化チタン	40.0	0.0
ステアリン酸亜鉛	3.0	3.0
スクワラン	2.0	2.0
メチルフェニルポリシロキサン	2.0	2.0
酸化防止剤	微量	微量
防腐剤	微量	微量
香料	0.2	0.2
〈プレスドパウダーの製法〉 原料類をブレンダーで混合し、これに残りの原料を 加え混合した後、調色し、香料を噴霧し、更に混合す る。 次に、この混合物を圧縮成形してプレスドパウダー を得た。		
評価法	伸び 4.8 つき 5.0 光沢 4.5 なめらかさ・しっとり感 4.5	伸び 4.8 つき 3.5 光沢 4.0 なめらかさ・しっとり感 3.8
安定性	変質せず	変質せず
S P F 値	8	1

4. 図面の簡単な説明

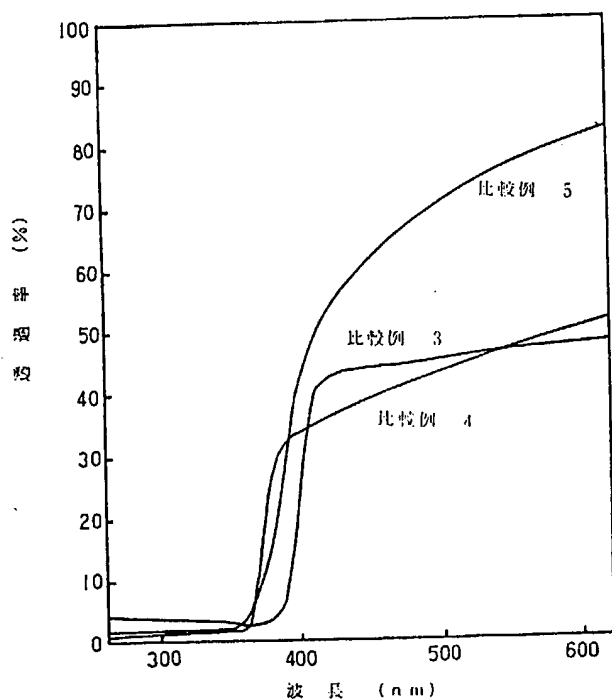
第1図～第3図は本発明の薄片状物質及び市販の金属酸化物粉末等の300nm～600nmにおける分光透過率を示したものである。



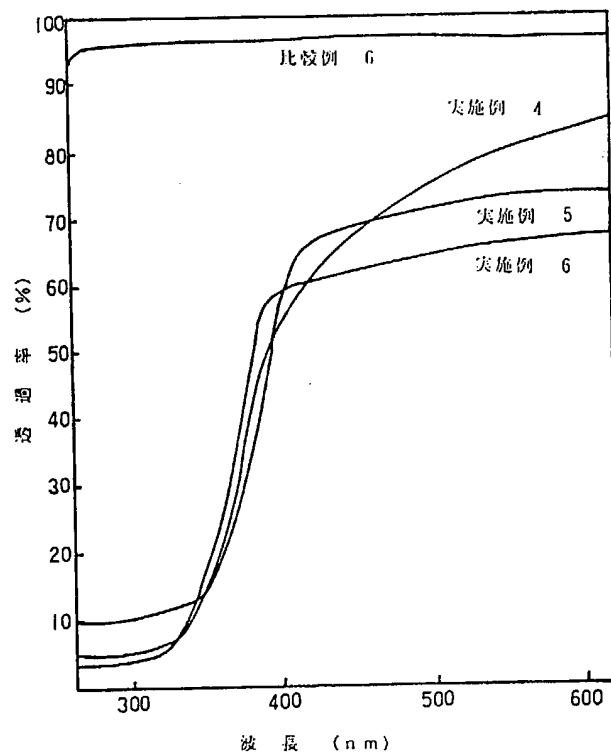
第1図



第2図



第3図



PAT-NO: JP363126818A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63126818 A

TITLE: THIN LEAF SUBSTANCE AND COSMETIC
BLENDED WITH SAID
SUBSTANCE

PUBN-DATE: May 30, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KADOKURA, HIDEKIMI

SAEGUSA, KUNIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61273396

APPL-DATE: November 17, 1986

INT-CL (IPC): A61K007/42, A61K007/00 , C01B025/36 ,
C01G023/00

US-CL-CURRENT: 106/446, 424/59

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thin leaf substance useful as an additive for cosmetic, coating compound, agricultural film, etc., having excellent ultraviolet light screening ability and improved dispersibility into vehicles, not causing change of properties of coexisting organic substance, by dispersing metallic compound fine particles into a thin leaf substance.

CONSTITUTION: Metallic compound (preferably metallic

oxide) fine particles
having $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$, preferably $0.008 \sim 0.1 \mu\text{m}$
average particle
diameter in $0.1 \sim 50\%$, preferably $1 \sim 30\%$ volume ratio
are dispersed into
thin leaf substance selected from bivalent or more valent
metal, oxide, nitride
thereof, partial hydrolyzate of metallic alkoxide,
inorganic and organic high
organic compounds, having $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, preferably
 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ thickness
and $1 \sim 500 \mu\text{m}$, preferably $3 \sim 100 \mu\text{m}$ average size.
The difference in
refractive index between the thin leaf substance and the
metallic compound fine
particles required is ≥ 0.1 , preferably ≥ 0.3 .

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio